

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10242535 A

(43) Date of publication of application: 11 . 09 . 98

(51) Int. Cl

H01L 35/14
H01L 35/34
// B22F 3/105
C22C 1/05

(21) Application number: 09043587

(22) Date of filing: 27 . 02 . 97

(71) Applicant: CENTRAL RES INST OF ELECTRIC POWER IND

(72) Inventor: Hori Yasuhiro
Kusano Daisuke
Izumi Kunikazu

(54) THERMOELECTRIC MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

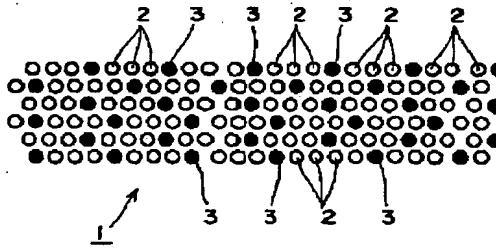
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the performance index of a thermoelectric material by suppressing the growth of crystal grains at the time of crystallizing a starting material by granulating the starting material into ultra-fine particles and sintering the starting material after inert ultra-fine particles of a material which does not react to a matrix and has nearly the same particle size ratio as the starting material has are uniformly distributed in the starting material.

SOLUTION: A thermoelectric material 1 is composed of ultra-fine crystal grains 2 and inactive ultra-fine particles 3 added to the crystal grains 2 so that the particles 3 may be uniformly distributed among the crystal grains 2. The starting material of the thermoelectric material 1 is composed of the crystal grains 2 prepared by alloying ultra-fine particles of bismuth(Bi), tellurium(Te), etc., and the inactive ultra-fine particles 3 are ultra-fine BN particles. Therefore, the material 1 becomes a bismuth-tellurium sintered body containing ultra-fine BN particles. Since both kinds of ultra-fine particles 2 and 3 have equivalent sizes and the particles 3 are uniformly distributed, the coefficient of thermal conductivity of the material 1 is reduced by phonons sufficiently scattered in the material 1. Therefore, the performance

index of the material 1 can be improved by increasing the index by reducing the coefficient of thermal conductivity.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-242535

(43)公開日 平成10年(1998)9月11日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 L 35/14
35/34
// B 22 F 3/105
C 22 C 1/05

識別記号

F I
H 01 L 35/14
35/34
C 22 C 1/05
B 22 F 3/10

Z
N

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-43587

(22)出願日 平成9年(1997)2月27日

(71)出願人 000173809

財団法人電力中央研究所
東京都千代田区大手町1丁目6番1号

(72)発明者 堀 康彦
神奈川県横須賀市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内

(72)発明者 草野 大介
神奈川県横須賀市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内

(72)発明者 泉 邦和
神奈川県横須賀市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内

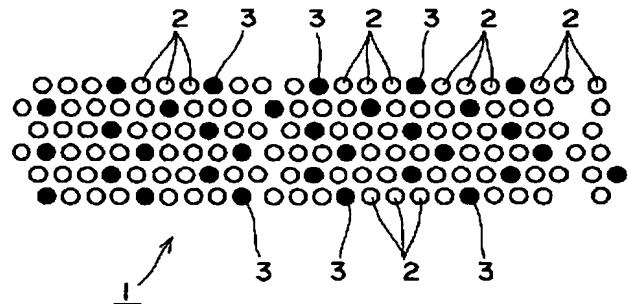
(74)代理人 弁理士 村瀬 一美

(54)【発明の名称】 热電材料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 热電材料の電気抵抗率 ρ やゼーベック係数 α の劣化による性能指数Zの低下量よりも熱伝導率 κ の低減による性能指数Zの増加量を大きくすることにより性能指数Zの向上を図る。

【解決手段】 热電材料の出発原料を超微粒子とし、それに母材と反応しない超微粒子3を均一に分布する状態に添加して焼結して超微粒子の結晶粒2を生じさせて成るようにする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 出発原料を超微粒子とし、それに母材と反応しない超微粒子を均一に分布する状態に添加して焼結して成ることを特徴とする熱電材料。

【請求項2】 超微粒子の熱電材料の出発原料に母材と反応しない超微粒子を添加して混合して焼結することを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項3】 前記焼結は放電プラズマ焼結法による焼結であることを特徴とする請求項2記載の熱電材料の製造方法。

【請求項4】 前記混合はメカニカルアローリング法による混合であることを特徴とする請求項2または3記載の熱電材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱電変換装置を利用する熱電材料に関する。更に詳述すると、本発明は熱電材料の組成の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 热電材料の電気的性能は性能指数 Z により示される。この性能指数 Z は、式1に示すように材料の熱伝導率 κ 、電気抵抗率 ρ 、ゼーベック係数 α の3つの物性値で決定される。

【0003】

$$\text{【数1】 } Z = \alpha^2 / (\rho \times \kappa)$$

この性能指数 Z が大きいほど熱電材料として高性能である。このため、性能指数 Z を向上させる手段の1つとして材料の熱伝導率 κ を低減することが望まれる。すなわち、熱電材料は温度差により発電するものなので、熱伝導率 κ が低い程、温度差を生じ易いということになる。

【0004】 材料の熱伝導率 κ を低減するために、熱電材料の出発原料の粒子に熱電材料の母材と反応しない粒径数nm～数十nmの超微粒子（不活性超微粒子）を添加することがある。これにより、不活性超微粒子が熱電材料における熱伝導の主要因であるフォノンを散乱させて、熱伝導率 κ を低減することができる。

【0005】 そこで、従来の熱電材料は、粒径 $1\text{ }\mu\text{m} \sim$ 数十 μm （多くの場合には数十 μm オーダ）程度の熱電材料の粒子を出発原料として用い、これに上述の不活性超微粒子を添加してから合金化し、更にこれを所定形状に成形してから2～3時間加熱・焼結することによって作製されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の熱電材料では、図3に示すように不活性超微粒子 102 が偏在することによって、不活性超微粒子 102 によるフォノンの散乱効果よりも不活性超微粒子 102 の偏在による電気抵抗率等の他の物性値の悪化が起こり、熱電材料の性能向上が妨げられている。

【0007】 不活性超微粒子 102 が偏在する原因は、

出発原料の粒子 101 の粒径と不活性超微粒子 102 の粒径比（出発原料の粒径／不活性超微粒子の粒径）が大きかったためと考えられる。すなわち、出発原料の粒子 101 の粒径は小さくても $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度はあるので、焼結前の状態で出発原料の粒子 101 と不活性超微粒子 102 との粒径比は少なくとも 100 程度になる。このため、この巨大な出発原料の粒子 101 の粒子と微小な不活性超微粒子 102 とを混合すると、図3に示すように出発原料の粒子 101 同士が接触すると共に粒子 101 間の隙間に不活性超微粒子 102 が存在する状態、即ち不活性超微粒子 102 が偏在した状態となってしまう。

【0008】 さらに、この状態で2～3時間かけて焼結される間に、隣り合って接触する出発原料の粒子 101 同士が一体化して結晶粒になって成長する。このとき、不活性超微粒子 102 が分散されることはないので、焼結後の熱電材料は巨大な結晶粒の隙間に微小な不活性超微粒子 102 が位置した状態、即ち不活性超微粒子 102 が偏在した状態となってしまう。これにより、フォノンの散乱による熱伝導率 κ の低減よりも電気抵抗率 ρ やゼーベック係数 α の悪化の方が上回ってしまい、熱電材料の熱伝導率 κ が低減しても熱電材料の性能指数 Z の向上を図ることができなかつた。

【0009】 ところで、一部の不活性超微粒子 $102'$ が、隣り合う出発原料の粒子 $101'$ 、 $101'$ に挟まれてこれらの粒子 $101'$ 、 $101'$ 同士の接触を妨害することがある。この場合、焼結の際にこれらの粒子 $101'$ 、 $101'$ 同士の結晶化がなされないので、母材の粒子の成長を抑制することができる。すなわち、不活性超微粒子 102 は母材の粒子の成長を抑制するピン止め効果的な働きをすることがある。

【0010】 しかし、出発原料の粒子 101 と不活性超微粒子 102 との粒径比は少なくとも 100 程度はあるので、これら出発原料の粒子 101 と不活性超微粒子 102 とを混合した場合に不活性超微粒子 102 が出発原料の粒子 101 同士の間に挟まれることはほとんどない。このため、不活性超微粒子 102 がピン止め効果的な働きをして熱電材料の結晶成長を抑制する効果が得られない。

【0011】 さらに、この状態で焼結される際は、大部分の出発原料の粒子 101 は隣り合う粒子 101 に接して結晶化し易くなっているので、焼結後の熱電材料の母材の粒子は大きくなってしまう。

【0012】 これにより、結晶粒が極めて大きく成長することから、結晶粒界の増加による熱電材料中のフォノンの散乱を十分に促進することができず、熱電材料の熱伝導率 κ を低減することが困難であった。

【0013】 そこで、本発明は、熱電材料の電気抵抗率 ρ やゼーベック係数 α の劣化による性能指数 Z の低下量よりも熱伝導率 κ の低減による性能指数 Z の増加量を大きくすることにより性能指数 Z の向上を図ることができ

る熱電材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するため、請求項1の熱電材料は、出発原料を超微粒子とし、それに母材と反応しない不活性な超微粒子を均一に分布する状態に添加して焼結して成るようにしている。ここで、本明細書中において「超微粒子」とは粒径数nm～数十nm程度の粒子をいう。

【0015】したがって、請求項1の熱電材料によれば、出発原料と不活性超微粒子とのいずれもが超微粒子で粒径比がほぼ1の同等の大きさとなる。このため、不活性超微粒子が熱電材料の母材全体に分散し易くなり出発原料の粒子間に存在する確率が高くなるので、母材の粒子同士の結晶化を防止することになる。すなわち、不活性超微粒子が母材の粒子の結晶化に対してピン止め効果的に作用して結晶粒の成長を抑制する。これにより、結晶粒を細かくして結晶粒界を増やすことができる。

【0016】しかも、熱電材料の出発原料と不活性超微粒子とはほぼ同等の大きさであるため、不活性超微粒子は図1に示すように熱電材料中に偏在することなく均一に分布して存在することになる。このため、熱電材料の結晶粒界の増加と不活性超微粒子の均一添加によるフォノンの散乱によって、熱伝導率以外の電気抵抗率やゼーベック係数の劣化による性能指数の低下量よりも熱伝導率の低減による性能指数の増大量を大きくすることができ、熱電材料の性能を向上することができる。

【0017】また、請求項2の熱電材料の製造方法は、超微粒子の熱電材料の出発原料に母材と反応しない不活性な超微粒子を添加して混合して焼結するようになっている。したがって、熱電材料の結晶粒と不活性超微粒子の大きさとが共に超微粒子で近似した大きさであるため、出発原料の超微粒子に対して不活性超微粒子は偏在することなく均一に分布して存在することになる。そして、出発原料が超微粒子であるので、不活性超微粒子が出発原料の粒子間に存在する確率が高くなり出発原料の結晶化に対してピン止め効果的に作用して結晶粒の成長を抑制する。このため、結晶粒を細かくでき、尚かつ不活性超微粒子の均一添加によりフォノンの散乱が効果的に促進されて熱伝導率が低減した熱電材料を製造することができる。

【0018】また、請求項3の熱電材料の製造方法では、出発原料と不活性超微粒子とを放電プラズマ焼結により焼結するようになっている。この場合、短時間に大きなエネルギーを投入することが可能であることから焼結時間を短くして焼結中の結晶粒の成長を抑制して緻密な結晶粒、例えば1μm未満の結晶粒の焼結体を得ることができる。また、超微粒子は活性が高いため、超微粒子よりも大きい粒子の焼結温度よりも低い温度での焼結が可能となるので、結晶粒の成長を抑えることができる。

この結果、結晶粒をより一層細かくできるため、粒界部分の増加によりフォノンの散乱が十分に促進されて熱伝導率が低減した熱電材料を製造することができる。

【0019】さらに、請求項4の熱電材料の製造方法では、出発原料と不活性超微粒子とをメカニカルアロイシング法により混合している。この場合、出発原料が不活性超微粒子を含んだ状態で均一な合金になるので、不活性超微粒子が熱電材料中に偏在することなく均一に分布して存在するようになる。これにより、フォノンが十分に散乱されて熱伝導率が低い熱電材料を製造することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成を図面に示す実施の形態の一例に基づいて詳細に説明する。熱電材料は、出発原料を超微粒子とし、それに母材と反応しない超微粒子である不活性超微粒子を均一に分布する状態に添加して焼結して成るようにしている。すなわち、熱電材料1は、図1に示すように、超微粒子の結晶粒2とそれに均一に分布する状態に添加された超微粒子の不活性

20 超微粒子3とから成る。本実施形態では、出発原料としてビスマス・Bi_x、テルル・Te_y、アンチモン・Sb_z、セレン・Seの超微粒子を使用して合金化された結晶粒2が用いられる。また、不活性超微粒子3としてはBNの超微粒子を使用している。このため、この熱電材料1はBNの超微粒子を含んだビスマス-テルル系の焼結体とされている。

【0021】この熱電材料1を製造する手順を図2に示すフローチャートに基づいて説明する。本実施形態では、熱電材料1を製造する手順は出発原料及び不活性超微粒子3から合金の微粉末を合成する粉末合成工程（ステップ10～12）とこの微粉末を焼結する焼結工程（ステップ13～14）との2工程から成るものである。

【0022】粉末合成工程では、出発原料として単体のBi_x、Te_y、Sb_z、Seの超微粒子と不活性超微粒子としてのBNの超微粒子とを用意する（ステップ10）。これらの超微粒子の粒径は0.01μm程度である。これらの超微粒子をグローブボックス内に入れて混合粉碎機を用いてメカニカルアロイシング法により磨碎、混合する（ステップ11）。これにより、Bi_x、Te_y、Sb_z、Seが合金化して、Bi_x-Te_y-Sb_z-Se系の合金粒子あるいはBi_x-Te_y-Sb_z系の合金粒子と不活性超微粒子とが、例えば合金粒子数個と不活性超微粒子1個の割合で結合した微粉体を構成する（ステップ12）。この微粉体の粒径は0.1μm程度となる。また、合金粒子としては、例えば(Bi_xTe_y)_n(Sb_zTe_y)_m(Sb_zSe_y)_nのn型熱電材料の合金粒子や、(Sb_zTe_y)_m(Bi_xTe_y)_nのp型熱電材料の合金粒子が作られる。合金粒子の組成はこれらのものに限定されないことは言うまでもない。

【0023】そして、焼結工程では、このBi-Te-Sb-Se系の微粉体を放電プラズマ焼結加工法により焼結する(ステップ13)。具体的には、例えば住石放電プラズマ焼結装置(住友石炭鉱業株式会社製)により焼結を行う。これにより、Bi-Te系焼結体を得ることができる(ステップ14)。このBi-Te系焼結体が熱電材料1として使用される。

【0024】したがって、この手順により製造された熱電材料1は、出発原料と不活性超微粒子3とのいずれもが超微粒子で同等の大きさとなるので、出発原料の大きさを基準とすると不活性超微粒子3は結晶粒2に対して偏在することなく分散して均一に分布する。このため、熱電材料1中でフォノンが十分に散乱されて熱伝導率を低減させることができる。また、不活性超微粒子3は均一に分布されているので、熱伝導率以外の電気抵抗率やゼーベック係数の劣化による性能指数の低下量よりも熱伝導率の低減による性能指数の増加量を大きくして性能指数を増加させることができる。

【0025】ここで、熱電材料1中のフォノンは、不活性超微粒子3の粒径よりも大きい波長について散乱される。例えば、不活性超微粒子3の粒径が4nmであれば4nm以上の波長のフォノンが散乱されることになる。そして、フォノンの波長は0.4nm以上であり、4nm程度のものが最も多い。したがって、本実施形態では不活性超微粒子3として大きさの小さいBNを使用しているので、フォノンの波長成分のうち最も多い4nm程度の部分を効率的に散乱することができる。これにより、熱電材料1の熱伝導率を十分に低減させることができる。

【0026】また、この熱電材料1は出発原料が超微粒子であると共に放電プラズマ焼結法により短時間で焼結されるので、焼結時の結晶の成長を抑えることができる。しかも、不活性超微粒子3が出発原料の結晶化に対してピン止め効果的に作用するので、結晶粒2の成長がさらに抑制される。したがって、得られた熱電材料1の結晶粒2の粒径は最大でも1μm未満で緻密なものとなるので、結晶粒2を細かくしてその粒界部分が増大する。ここで、熱電材料1中のフォノンは、結晶粒2の粒径よりも大きい波長について散乱される。このため、本実施形態では結晶粒2の粒径が1μmよりも小さくなるので、フォノンの少なくとも1μm以上の長波長成分を散乱させて熱伝導率を低減することができる。

【0027】なお、上述の実施形態は本発明の好適な実施の一例ではあるがこれに限定されるものではなく本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々変形実施可能である。例えば、本実施形態では熱電材料1の出発原料としてはBi, Te, Sb, Seの単体の超微粒子を使用しているがこれに限られず、ビスマス-テルル系合金の超微粒子を使用することもできる。これらの場合も焼結後の結晶粒2が超微粒子となるので、不活性超微粒子3

を均一に分布させると共に結晶粒2の小さい熱電材料1を得ることができ、熱電材料1の熱伝導率を低減できる。

【0028】また、本実施形態では不活性超微粒子3としてはBNの超微粒子を使用しているが、これに限らず、母材と反応しない不活性な超微粒子であれば良く例えばSi,N₄の超微粒子を使用しても構わない。この場合もフォノンの短波長成分を散乱させて熱電材料1の熱伝導率を低減することができる。

10 【0029】さらに、本実施形態では熱電材料1の製造工程の粉末合成工程でBi, Te, Sb, Seの単体超微粒子をメカニカルアロイング法で合金化して、これで得られた合金の微粉末を焼結しているが、この工程には限られない。例えば、別の方法で不活性な超微粒子を添加し合金化しておき、この合金の微粉末を焼結するようにも良い。

【0030】また、本実施形態では熱電材料1をBi-Te系のものとしているが、これに限らず熱電材料一般に適用できると考えられ、酸化物系、例えば酸化インジウムやスクッテルライト構造の熱電材料、Pb-Te系、Si-Ge系、Fe-Si系等のものとすることができる。

【0031】

【発明の効果】以上の説明より明らかのように、請求項1の熱電材料は、出発原料を超微粒子とし、それに母材と反応しない超微粒子を均一に分布する状態に添加して焼結して成るようになっているので、不活性超微粒子が出発原料の結晶化に対してピン止め効果的に作用して結晶粒の成長を抑制し、結晶粒を細かくして結晶粒界を増やすことができる。しかも、熱電材料の出発原料と不活性超微粒子とはほぼ同等の大きさであるため、不活性超微粒子は熱電材料中に偏在することなく均一に分布して存在することになる。このため、熱電材料の結晶粒界の増加と不活性超微粒子の均一添加によるフォノンの散乱で熱伝導率以外の電気抵抗率やゼーベック係数の劣化による性能指数の低下量よりも熱伝導率の低減による性能指数の増大量を大きくすることにより、熱電材料の性能指数の向上を図ることができる。

【0032】また、請求項2の熱電材料の製造方法は、超微粒子の熱電材料の出発原料に母材と反応しない不活性な超微粒子を添加して混合して焼結するようになっているので、熱電材料の結晶粒と不活性超微粒子の大きさとが共に超微粒子で近似した大きさであるため、出発原料の超微粒子に対して不活性超微粒子は偏在することなく均一に分布して存在することになる。そして、出発原料が超微粒子であるので、不活性超微粒子が出発原料の結晶化に対してピン止め効果的に作用して結晶粒の成長を抑制する。このため、結晶粒を細かくでき、尚かつ不活性超微粒子の均一分布によりフォノンの散乱が効果的に促進されて熱伝導率が低減した熱電材料を製造すること

ができる。

【0033】また、請求項3の熱電材料の製造方法では、出発原料と不活性超微粒子とを放電プラズマ焼結により焼結するようにしているので、短時間に大きなエネルギーを投入することが可能であることから焼結時間を短くして焼結中の結晶粒の成長を抑制して緻密な結晶粒、例えば $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の結晶粒の焼結体を得ることができる。また、超微粒子は活性が高いため、超微粒子よりも大きい粒子の焼結温度よりも低い温度での焼結が可能となるので、結晶粒の成長を抑えることができる。この結果、結晶粒をより一層細かくできるため、粒界部分の增加によりフォノンの散乱が十分に促進されて熱伝導率が低減した熱電材料を製造することができる。

【0034】さらに、請求項4の熱電材料の製造方法では、出発原料と不活性超微粒子とをメカニカルアローリング法により混合しているので、出発原料が不活性超微*

* 粒子を含んだ状態で均一な合金になるので、不活性超微粒子が熱電材料中に偏在することなく均一に分布して存在するようになる。これにより、フォノンが十分に散乱されて熱伝導率が低い熱電材料を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る熱電材料の組成を示す模式図である。

【図2】本発明の熱電材料を製造する工程を示すフローチャートである。

【図3】従来の熱電材料の組成を示す模式図である。

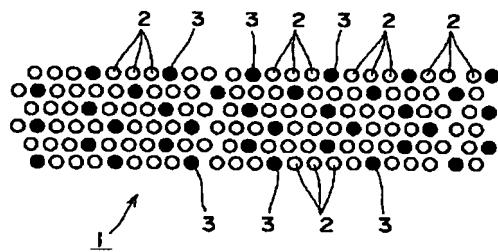
【符号の説明】

1 热電材料

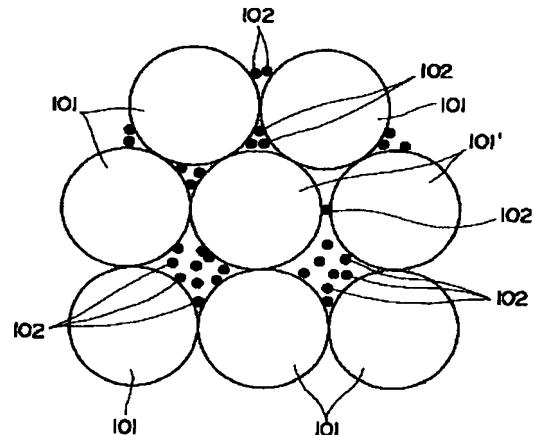
2 母材の結晶粒

3 不活性超微粒子（母材と反応しない超微粒子）

【図1】



【図3】



【図2】

